

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026979 A1

(51) 国際特許分類: C09D 11/18, B43K 7/00, 7/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012033

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-275736 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP
特願2002-275812 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP
特願2002-275834 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱鉛筆株式会社 (MITSUBISHI PENCIL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒140-8537 東京都品川区東大井5丁目2番37号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 秀寿

(ICHIKAWA, Shuji) [JP/JP]; 〒224-0066 神奈川県横浜市都筑区見花山2-8 Kanagawa (JP). 東海林 美雪 (SHOJI, Miyuki) [JP/JP]; 〒116-0003 東京都荒川区南千住7-15-1 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

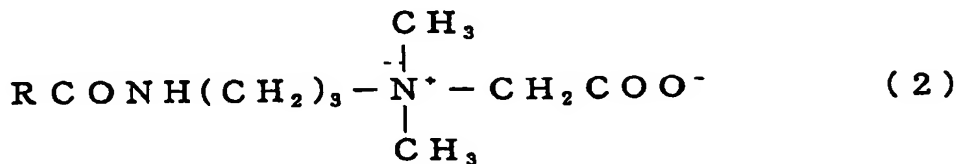
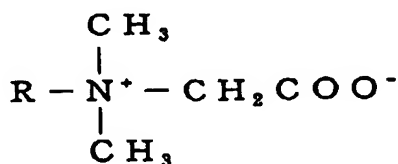
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: OIL-BASED INK COMPOSITION FOR BALLPOINT PEN USING OIL-BASED INK

(54) 発明の名称: 油性ボールペン用油性インキ組成物



(57) Abstract: An oil-based ink composition for a ballpoint pen which comprises a colorant, a resin and a solvent selected from among an alcohol having a vapor pressure at 25°C of 0.001 mmHg or higher, a polyhydric alcohol and a glycol ether as a main solvent accounting for 50 % or more of the total solvent, and satisfies at least one of the following (a) to (C): (a) further comprises a neutralized product of a phosphate ester and polypropylene glycol; (b) further comprises a chemical substance represented by the following formula (1) or (2): (1) wherein R represents an alkyl group having 10 to 30 carbon atoms, or (2) wherein R represents an alkyl group having 10 to 30 carbon atoms; and (c) comprises, as the above main solvent accounting for 50 % or more of the total solvent, a solvent selected from among an alcohol having no aromatic ring in the molecular structure thereof, a polyhydric alcohol and a glycol ether, and further comprises a neutralized mixed product of a phosphate ester and an additional solvent selected from among an alcohol having an aromatic ring, a polyhydric alcohol and a glycol ether in an amount of 0.1 to 15 wt % relative to the total amount of the ink composition; and a ballpoint pen using the oil-based ink composition. The ink composition allows the suppression of the blur in the beginning of writing and can provide a feeling of writing excellent in softness and smoothness.

[続葉有]



WO 2004/026979 A1



GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

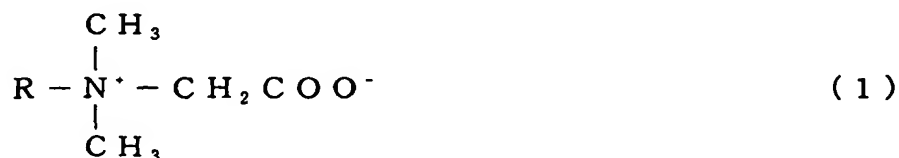
[続葉有]

(57) 要約:

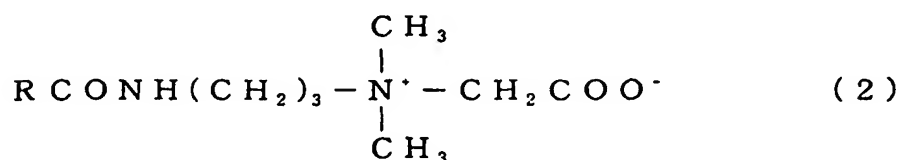
書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感に優れたことを可能にしたボールペン用インキ組成物及びそれを用いた油性ボールペンを提供するため、少なくとも色材、樹脂を含み、25℃での蒸気圧が0.001 mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含み、さらに下記(a)～(c)の少なくとも1つを満たすボールペン用油性インキ組成物を提供する。

(a) さらにリン酸エステル中和物及びポリプロピレングリコールを含む；

(b) さらに下記化学構造式(1)又は(2)で表される化学物質を含む



(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)



(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)；
及び

(c) 前記主溶剤として分子構造内に芳香環を持たないアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤が全溶剤の50重量%以上占め、その他にリン酸エステル中和混合物を含み、かつインキ組成物全量基準で0.1～15重量%の芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる追加の溶剤を含む。



OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

油性ボールペン用油性インキ組成物

発明の技術分野

本発明は、ボールペン用油性インキとして好適に用いられ、書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感、さらにはインキの転写が滞りなく成されることに優れたボールペン用油性インキ組成物に関するものである。

従来技術

従来、油性ボールペンは、ボールチップ先端部のインキの溶剤が蒸発してインキが増粘した場合、書き出し時にインキが吐出し難くなって筆跡がカスレたりボールが十分回転する様になるまで十分濃い筆跡が得られないといった欠点が発生しやすかった。また、このカスレ現象は、環境条件による依存性も強く、低温及び高温下でたびたび発生し、不快なものとなっていた。更に請求項に示す様な揮発性の高い溶剤を使用するとこの様な問題は顕著になり大きな問題となる。この様な欠点を解決するために従来より種々の工夫が検討されてきた。例えば、特公昭61-52872号公報に記載されている発明では、特定の非イオン系界面活性剤を添加してインキの流動性を保持し、特公昭57-38629号公報には高沸点芳香族炭化水素を溶剤としインキが乾燥したり、吸湿して変質するのを低減する発明が記載され、特開平3-28279号公報に記載の発明では、リン酸エステルを添加してインキの流動性を保持し、特開平6-247093号公報に記載の発明では、不揮発性の溶剤を使用しインキが完全に乾ききるのを防ぐ。

特開平 1 1 - 1 5 8 4 2 1 号公報に記載の発明では、塩基性染料とリン酸エステルとの塩を配合したことによりペン先での染料の結晶化を抑制し、ペン先端部で乾燥固化し難くグリス状からペースト状を得ることなどでインキの流動性を保持するなどを施して滑らかに書き出し、それぞれ問題となるカスレ現象を改善しようとしている。また、特開平 1 1 - 2 1 4 9 5 号公報に記載の発明も、酸性ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルを所定のアルキルアルカノールアミンまたはモルホリンで中和することによって同様な効果を生み出している。しかし、ここで使用されているアミン物質は臭気が強く、反応性が高いことから溶剤、染料等の選択の自由度が狭くなる傾向にあった。また、安定な中和物というものを決める手だてがなかった。

しかし、従来油性ボールペンに使用される様な蒸気圧が 0 . 0 1 mmHg より低い溶剤では問題になり難いが、蒸気圧が高い溶剤ではボール周囲にインク凝着物が固化してしまうと、ボールを動かす書き出しに対して非常に強い筆記荷重が必要となる。

本発明は、従来の方法とは異なり、書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感に優れたことを可能にしたボールペン用インキ組成物及びそれを用いた油性ボールペンを提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を達成するために、本発明におけるボールペン用油性インキ組成物は、以下に示す点を特徴とすることにより課題を解決できることを見い出し、本発明を完成した。

〔1〕少なくとも色材、樹脂を含み、25℃での蒸気圧が0.001 mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテ

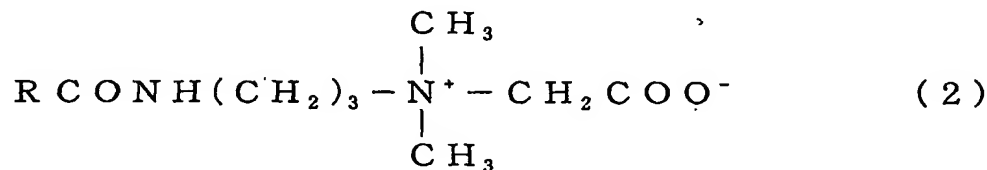
ルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含み、さらに下記(a)～(c)の少なくとも1つを満たすボールペン用油性インキ組成物。

(a) さらにリン酸エステル中和物及びポリプロピレングリコールを含む；

(b) さらに下記化学構造式(1)又は(2)で表される化学物質を含む



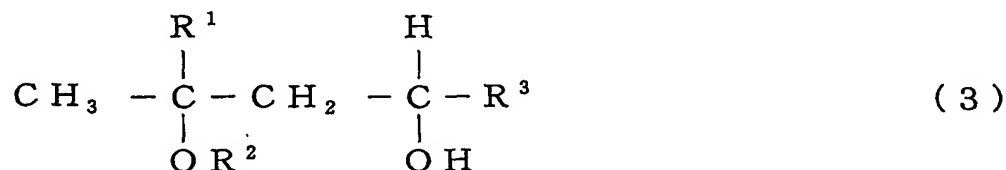
(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)



(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)；及び

(c) 前記主溶剤として分子構造内に芳香環を持たないアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤が全溶剤の50重量%以上占め、その他にリン酸エステル中和混合物を含み、かつインキ組成物全量基準で0.1～15重量%の芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる追加の溶剤を含む。

〔2〕グリコールエーテルが下記化学構造式(3)



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

の溶剤である、上記〔1〕記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔3〕グリコールエーテルが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1, 3-ブタンジオール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノールから選ばれる少なくとも1種である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔4〕前記主溶剤を全溶剤の60重量%以上含む、上記〔1〕～〔3〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔5〕前記主溶剤を全溶剤の70重量%以上含む、上記〔1〕～〔4〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔6〕リン酸エステル中和物をインキ組成物全量基準に0.01～1.5重量%含む、上記〔1〕～〔5〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔7〕ポリプロピレングリコールは、分子量が1,000以上のものであり、添加量として0.01重量%～10重量%である、上記〔1〕～〔6〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔8〕色材は、顔料あるいは顔料と染料併用である、上記〔1〕～〔7〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔9〕化学構造式(1)又は(2)で表される化学物質の添加量がインキ組成物に対して0.5重量%～10重量%である、上記〔1〕～〔8〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔10〕リン酸エステルとアミン系化合物の混合物をさらに含む、上記〔9〕に記載のボールペン用油性インキ組成物。

〔11〕上記〔1〕～〔10〕に記載の油性インキ組成物をリフィール中に含む油性ボールペン。

〔１２〕インキ追従体をインキの後方に含む上記〔１１〕記載の油性ボールペン。

図面の簡単な説明

図１は油性ボールペンのリフィールを模式的に示す横断面図である。図１において、金属製であるボールペンチップ１は透明プラスチック製インキ収容管２の一方の端部に液密に接続されている。チップ１の構造はいろいろであるが、その最先端に金属製やセラミック製のボール（図示せず）が存在し、インキ収容管２内のインキ３はチップ１の内部をとおり最先端のボールで筆記される。インキ収容管２内のインキ３の後方にフォロワー４が搭載され、インキ３が減るとフォロワー４はインキ３の後端部の移動に追従する。このリフィールを外軸（図示せず）内に収容してボールペンとする。

発明の実施の形態

<溶剤>

本発明において油性ボールペンとは、以下の溶剤の説明から明らかかなようにより正確には非水性ボールペンの意味であるが、業界ではこのようなボールペンも油性ボールペンと慣用されているので、本明細書でも油性ボールペンと呼ぶ。

本発明の組成物に用いられる主溶剤（全溶剤の５０重量％以上）としては、２５℃での蒸気圧が０．００１mmHg以上のアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を用いる。この様に蒸気圧の高い特定の溶剤を使用することで、筆跡の滑らかな筆感に優れた油性ボールペンを提供することを可能にする。本発明のボールペン用油性インキ組成物はこの様に蒸気圧の高い特定の溶剤を使用した場合に特有の問題を解決することを目的として開発

されたものである。主溶剤とは全溶剤の50重量%以上含まれることをいうが、必要に応じて70重量%以上、さらには80重量%以上、特に90重量%以上で用いることができる。

具体的にアルコール類としては、炭素数が2以上の脂肪族アルコールであり、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、イソアミルアルコール、*sec*-アミルアルコール、3-ペンタノール、*tert*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、*n*-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、ノナノール、*n*-デカノール、ウンデカノール、*n*-デカノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデカノール、ヘプタデカノール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコールやその他多種の高級アルコール等が挙げられる。

また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール等の分子内に2個以上の炭素、2個以上の水酸基を有する多価アルコールが挙げられる。

グリコールエーテルとしては、メチルイソプロピルエーテル、エチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコー

ルモノー２－エチルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、３－メチル－３－メトキシ－１－ブタノール、３－メトキシ－１－ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテルジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

特に好ましいのは化学構造式（３）に示されるような溶剤が挙げられ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、１，３－ブタンジオール、３－メトキシ－１－ブタノール、３－メチル－３－メトキシ－１－ブタノール等が挙げられる。

以上挙げた溶剤の中で特に好ましいのは、炭素数２～７のグリコールエーテルが特に効果が解り易い。また、安全性及び経口毒性等の点から好ましくはエチレングリコール誘導体等以外の有機溶剤を使用した方が好ましい。

また、以上に挙げた溶剤の他にリン酸エステルとアミン系化合物の混合物との溶解性や発揮性能を妨げない範囲で以下に挙げる溶剤

を添加することも可能である。

それらの例として、多価アルコール類誘導体があり、ソルビタン脂肪酸系、ポリグリセリン高級脂肪酸系、ショ糖脂肪酸系、プロピレングリコール脂肪酸系等の誘導体も挙げられる。

エステル類の溶剤としては例えば、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸イソアミル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸イソアミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、トリメチル酢酸プロピル、カプロン酸メチル、カプロン酸エチル、カプロン酸プロピル、カプリル酸メチル、カプリル酸エチル、カプリル酸プロピル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、カプリル酸トリグリセライド、クエン酸トリブチルアセテート、オキシステアリン酸オクチル、プロピレングリコールモノリシノレート、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート等様々なエステルが挙げられる。

また、分子内に水酸基を持たない溶剤ジエーテルやジエステルは具体的には、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコール

ジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

＜色材＞

本発明のボールペン用油性インキに用いる着色剤（色材）としては、限定されないが、顔料あるいは顔料と染料併用の形で使用することが好ましい。顔料を用いることで堅牢性に優れることができる。顔料としてはカーボンブラックやフタロシアニン系やモノアゾ、ジスアゾ、縮合アゾ、キレートアゾ等の不溶性アゾ系と難溶性アゾ、可溶性アゾ等の溶性アゾを含むアゾ系やキナクリドン系やジケトピロロピロール系やスレン系やジオキサジン系およびイソインドリノン系等の有機顔料を使用することができる。

特にカーボンブラックに関しては、なるべく比表面積の小さなものを使用すべきであり、BET法にて測定した値で $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましい。具体的には、三菱化成製カーボンブラックとして#33、#32、#30、#25、CF9等があり、キャボット社製カーボンブラックとしてREGAL（400R，500R，330R，300R），ELFTEX（8，12），STERLING R等があり、デグサ社製としてPrintex（45，40，300，30，3，35，25，200，A，G），SB（250，200）等があり、コロンビアン社製としてRAVEN（1040，1035，1020，1000，890，890H，850，500，450，420，410，H20，22，16，14）等がある。

また、顔料としては、用いる有機溶剤に溶解し難く分散後の平均粒径が 30 nm ～ 700 nm となるものが好ましい。顔料の配合量は、インキ組成物全量に対し、 0.5 ～ 25 重量%、好ましくは 0.5 ～ 20 重量%までの範囲で必要に応じて配合することができる。

使用できる顔料は、単独又は２種以上の混合で使用する事ができる。また、必要に応じて無機顔料を用いた分散体や染料等も分散安定性に悪影響を与えない程度で添加することができる。染料を用いると発色性に優れる効果がある。更に、スチレン、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル、アクリルニトリル、オレフィン系モノマーを重合して得られる樹脂エマルションや、インキ中では膨潤して不定形となる中空樹脂エマルション、または、これらのエマルション自身を着色剤で染着して得られる染着樹脂粒子からなる有機多色顔料等が挙げられる。

本発明に使用する色材が顔料である場合は、顔料分散インキ組成物を製造するには、従来から公知の種々の方法が採用できる。例えば、上記各成分を配合し、ディゾルバー等の攪拌機により混合攪拌することによって、また、ボールミルやロールミル、ビーズミル、サンドミル、ピンミル等によって混合粉碎した後、遠心分離や濾過によって顔料の粗大粒子、及び未溶解物、混入固形物を取り除くことによって容易に得ることができる。

これらの顔料に対して併用する染料としては分散系を破壊しないものであれば特に制限なく使用することができる。それらの染料としては、通常の染料インキ組成物に用いられる直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染・酸性媒染染料、酒精溶性染料、アゾイック染料、硫化・硫化建染染料、建染染料、分散染料、油溶染料、食用染料、金属錯塩染料等や通常の顔料インキ組成物に用いられる無機および有機顔料の中から任意のものを使用することができる。その配合量は、組成物全量当たり１～５０重量％の範囲で選ばれる。

<樹脂>

本発明のボールペン用油性インキ組成物には樹脂を使用する。ボールペン用油性インキ組成物に用いる樹脂は、粘度調整やペン先で

の摩耗改良などを目的として添加されるが、顔料を含む場合にはその分散剤としても使用される。このような樹脂としては、ケトン樹脂、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジンフェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、フェノール系樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、ロジン系樹脂、アクリル系樹脂、尿素アルデヒド系樹脂、マレイン酸系樹脂、シクロヘキサノン系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等に代表される樹脂がある。

これらの樹脂の配合量としては、1～30重量%がよく、より好ましくは1～20重量%である。その配合量が1%重量未満であると粘度調整やペン先での摩耗が困難となり、30重量%超だと樹脂以外の原材料が配合できなくなったり、書き味に悪影響を及ぼすことがある。

本発明の好ましい実施態様としてインキ組成物の色材に顔料を使用する場合、用いる分散剤としては上記に挙げたような樹脂の中から顔料を分散できるものを選択して使用することができ、活性剤やオリゴマーでも目的にあえばどの様なものでも種類を問わない。具体的な分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルエーテル、スチレン-マレイン酸共重合体、ケトン樹脂、ヒドロキシエチルセルロースやその誘導体、スチレン-アクリル酸共重合体等の合成樹脂やPO・EO付加物やポリエステルのアミン系オリゴマー等が挙げることができる。

< 態様 (a) >

本発明の1つの態様 (a) では、さらにリン酸エステル中和物及びポリプロピレングリコールを含むことを特徴とする。

本発明のこの態様 (a) において、リン酸エステル中和物はボー

ル表面のインキ凝着物を取り除き易くする効果を奏し、それによって書き出し時の筆記カスレを抑制する効果を与え、かつ本発明ではポリプロピレングリコールと協働して短時間あるいは長時間の書き出し時の筆記カスレを抑制し、さらに低速で筆記した時のインキ転写性を潤滑にする効果を与えるものである。

使用されるリン酸エステルは、通常、リン酸モノエステル、ジエステル及び微量のトリエステルからなるものであり、エステル構造も芳香族や脂肪族の２系統がある界面活性剤が主である。リン酸エステル構造を形成し得るアルキル基に関しては、天然及び合成の高級アルコール等から得られるアルキル基を導入している。炭素数１０～２０のアルキル基と０～５０のポリオキシエチレン鎖を有するリン酸エステルが使用される。特に炭素数１５～２０のアルキル基と０～４個のポリオキシエチレン鎖を有する様なリン酸エステルが好適である。

また、リン酸エステルは中和物として使用するが、アミン系物質で中和すること、特にアルカノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、両性界面活性剤、脂肪アミン系物質などのアミン系化合物で中和することが望ましい。特にこれらのアミン系化合物として、３級アミンが好適に使用でき、更にアルカノールアミンに関しては、２０℃での蒸気圧が１mmHg以下のアルカノールアミンが好ましく、具体的にはＮ－メチルジエチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジブチルエタノールアミン、Ｎ－ｎ－ブチルジエタノールアミン、Ｎ－ｔ－ブチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

これらの添加量に関しては、中和による混合物で、インキ組成物全量に対し、０．０１重量％～１５重量％を配合することが好ましいが、より好適には０．１～１０重量％である。また、特に好適に

は0.1～8重量%である。これらは0.01重量%未満だとボール表面のインキ凝着物を取り除き易くする効果が劣り、また15重量%を超えて配合すると描線品位としてボールからはじかれ過ぎて描線割れが生じやすくなる等の不具合を起こし易くなってしまう場合がある。

この態様（a）の油性ボールペン用インキ組成物には、さらにポリプロピレングリコールを使用する。油性ボールペン用の乾固し易いインキでは金属ボールなどのボール上でインキの皮膜を形成し、顔料を含む場合にはこの問題は特に顕著であるが、ポリプロピレングリコールを添加すると、ボール上でインキの皮膜が形成できにくくなるため、書き出し時のカスレを生じ難くする効果がある。この現象は金属ボールに対してインキのハジキにより得られるカスレ抑制に更にインキ被膜を形成し難くすることにより、1～20分の短時間でのカスレも抑制することも可能とする。

ポリプロピレングリコールの分子量は、できるだけ大きい方が添加量を少なくできて描線乾燥性が高くできるので好ましい。分子量（計算分子量）1000以上が好ましく、2000以上がより好ましく、4000以上がさらに好ましい。

ポリプロピレングリコールの添加量は0.01重量%～10重量%が好適であり、特に好ましくは0.1～10重量%である。この範囲において顔料を使用した乾固し易いインキは金属ボール上でインキの皮膜形成ができにくくなるため、書き出し時のカスレを生じ難くする効果が大きい。

この添加量の範囲外として0.1重量%未満だとその効果が乏しく、ボールが回転しなくなる場合があり、また10重量%を越えると使用する原材料にもよるが、インキ中の不揮発成分が多くなることで描線の乾燥性を低下させたり、裏抜けし易くなってしまう場合

がある。

本発明の態様（a）によれば、従来の方法とは異なり、短時間あるいは長時間の書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感に優れたことを可能にしたボールペン用インキ組成物が提供される。

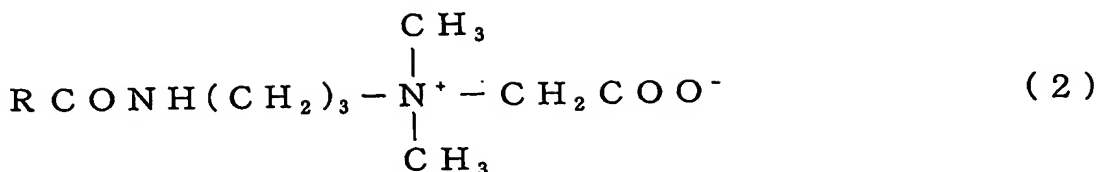
本発明のこの態様（a）において、上記の様な効果を発揮する理由としてはインキ組成物に特徴があり、顔料を使用した揮発性のあるインキは金属ボール上で固いインキ凝着物を作り出してしまう。しかし、ここで使用する様なポリプロピレングリコール、特に分子量が1000以上のポリプロピレングリコールは顔料分散に対しては貧溶媒的に作用するが、樹脂を溶解する能力あるいは親和性があるため、金属ボール上で固いインキ凝着物を形成し難くなる。これによって短時間でのカスレ等も今まで以上に改善することができる。また、分子量1000以上のポリプロピレングリコールは水素結合が低くなるため水に対する親和性が低分子のものに比べ低くなる。そのことから吸湿しやすい請求範囲の主溶剤に対してもあまり悪影響（吸湿性の増加）を与えない。以上のことをもとに書き出し時のカスレを良好になり、柔らかく滑らかな筆感に優れたボールペン用油性インキ組成物を提供することが可能となった。

<態様（b）>

本発明のもう1つの態様（b）では、さらに下記化学構造式（1）又は（2）で表される化学物質を含むことを特徴とする。



（式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。）



(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)

化学構造式(1)あるいは(2)に示される化学物質は、チップ内のボールと受け座間の接触部の抵抗がインキの各種成分により増加するのを抑制して、ボールの回転の阻害を防止し、インキを良好に転写させる効果がある。この効果は、不明であるが、チップ内のボールと受け座間の接触部が連続的な層状のインキ吐出を阻害することに対して、インキ原材料との相互作用により潤滑剂的な効果を発揮し、またこれらの物質によるコーティング効果が抑制する作用を奏するようである。特に色材に顔料を含有するインキでは摩耗が激しいので、この効果は顕著であり有用である。化学構造式(1)あるいは(2)のアルキル基は炭素数10以上30以下が好ましいが、特に好ましくは、化学構造式(1)では炭素数10～20であり、更に好ましくは12～18である。具体的にはラウリル、ステアリルの形であるものが上市されており、アデカ製アデカアンホートPB-30L、花王社製のアンヒトール86B、日光ケミカルズ社製AM-301、松本油脂社製のビスターML、ビスターMS等がある。また、化学構造式(2)でも同様であり、日光ケミカルズ社製AM-3130N、松本油脂社製のビスターCAP等が挙げられる。

化学構造式(1)あるいは(2)に示される化学物質の添加量はインキ組成物に対して0.5重量%～10重量%が好適である。この範囲において顔料を使用したインキでも金属ボールの回転を阻害することなくインキを良好に転写できる効果が著しい。この添加量が10重量%を超えると溶解性の点から不具合を引き起こしたり、

吸湿性の点で多湿条件下での安定性に欠ける様な不具合を生じる恐れがあり、0.5重量%～10重量%が好適である。できる限り添加量を低減することがより望ましく、より好適には0.5～10重量%、更に好適には0.5～7.0重量%である。

この態様（b）では、さらにリン酸エステルとアミン系化合物の混合物を使用することが好ましい。とりわけリン酸エステルとアミン系化合物との中和物として使用されることが望ましい。これはボール表面のインキ凝着物を取り除き易くする効果を提供し、書き出し時の筆記カスレを抑制すると共に、高揮発性溶剤による柔らかく滑らかな筆感及び化学構造式（1）あるいは（2）に示される化学物質の添加による高荷重下で筆記した時にインキの転写が滞りなく成される効果を増大させる効果を奏する。

リン酸エステルとアミン系化合物の混合物の具体例や添加量などについては先に態様（a）において述べたと同様である。

本発明の態様（b）によれば、従来の方法とは異なり、書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感及び高荷重で筆記した時のインキの転写が滞りなく成されることに優れたことを可能にしたボールペン用インキ組成物が提供される。

本発明のこの態様（b）において上記の様な効果を発揮する理由としてはインキ組成物に特徴があり、書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感及び高荷重下で筆記した時にインキの転写が滞りなく成されることに優れたインキが得られる理由は定かではないが、有機溶剤系のインキ特に顔料インキに化学構造式（1）あるいは（2）に示される化学物質を使用することにある。これは油性インキ中で存在しにくい化学構造式（1）あるいは（2）に示される化学物質が金属ボールとインキの界面で原材料への溶解性をコントロールするのではないかと考えられる。これによって摩耗

や摩擦抵抗を軽減し、潤滑効果を発揮しているのではないかと考えられる。以上のことをもとに書き出し時のカスレが良好になり、柔らかく滑らかな筆感及び高荷重下で筆記した時のインキの転写が滞りなく成されることに優れたボールペン用油性インキ組成物を提供することが可能となった。

< 態様 (c) >

本発明の 1 つの態様 (c) では、さらに前記主溶剤として分子構造内に芳香環を持たないアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤が全溶剤の 50 重量%以上占め、その他にリン酸エステル中和混合物を含み、かつインキ組成物全量基準で 0.1 ~ 15 重量%の芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる追加の溶剤を含むことを特徴とする。

この態様 (c) の油性ボールペン用インキ組成物はリン酸エステル中和物を含む。本発明はインキ組成物に色材、樹脂その他のインキ成分を含むがこれらがボール表面にインキ原料が凝着して書き出し時のカスレの原因なりやすいが、リン酸エステルは、ボール表面のインキ凝着物を取り除き易くする作用効果を奏する。それによって、書き出し時の筆記カスレを抑制する効果がある。

リン酸エステル中和物の具体例や添加量などの詳細については、上記の態様 (a) に記載したと同様であることができる。

この態様 (c) で、芳香環を持たないアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる主溶剤のほかに、芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる追加の溶剤は、補助溶剤として、リン酸エステル中和混合物と共に使用することで、金属ボール表面からインキを剥離あるいははじく効果を増大させる作用効果を奏するものであり、それによって、書

き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感にすること効果を増大させることが可能であり、その効果は顕著である。

この態様（c）で使用される芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルとしては、下記に示すもの等がある。

アルコール類としては、ベンジルアルコールやそのエチレンオキサイド誘導体あるいはプロピレンオキサイド誘導体及びそれらEO、POの混合物の誘導体等が挙げられ、グリコールエーテル類としてはエチレングリコールモノフェニルエーテルやそのエチレンオキサイド誘導体あるいはプロピレンオキサイド誘導体及びそれらEO、POの混合物の誘導体等が挙げられる。また、プロピレングリコールモノフェニルエーテルやそのエチレンオキサイド誘導体あるいはプロピレンオキサイド誘導体及びそれらEO、POの混合物の誘導体等が挙げられる。また、ブチレングリコールモノフェニルエーテルやそのエチレンオキサイド誘導体あるいはプロピレンオキサイド誘導体及びそれらEO、POの混合物の誘導体等が挙げられる。

芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルの添加量はインキ組成物の0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%である。0.1重量%より少ないと効果が薄れ、15重量%より多いと速い捨て書きを行うと描線が割れる現象が生じてしまう。

本発明の態様（c）によれば、従来の方法とは異なり、書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感にすることに優れたことを可能にしたボールペン用インキ組成物が提供される。

本発明のこの態様（c）において上記の様な効果を発揮する理由としてはインキ組成物に特徴があり、書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感に優れたインキが得られる理由としては、脂肪族系有機溶剤系のインキに少量の芳香環を持つ溶剤を使用

することでリン酸エステル中和混合物の効果を助けることができる。つまり、金属ボールへのインキ漏れを抑制する効果を発揮できる。これによって請求項に示されている主溶剤を使用し、配合上滑らかな筆感を発揮し、しかも少量の芳香環溶剤を加えることでリン酸エステル中和混合物の発揮性能を補い、書き出し時のカスレが良好となり、柔らかく滑らかな筆感にすることに優れたボールペン用油性インキ組成物を提供することが可能となった。

＜その他の成分＞

更に、本発明のボールペン用油性インキ組成物では、いずれの態様においても、必要に応じて、インキに悪影響を及ぼさず相溶することができる防錆剤、防黴剤、界面活性剤、潤滑剤及び湿潤剤等を配合することができる。特に脂肪酸などは、潤滑剤として好適に使用できる。また、乾燥抑制用添加剤として製品特性上、悪影響を及ぼさない範囲で主溶剤に相溶する不揮発性溶剤等も配合することができる。

＜インキ追従体＞

本発明のインキ組成物をボールペンに用いる場合には、インキ追従体をボールペン後端部に付与することが好ましい。使用する溶剤は揮発性があるので、揮発防止、吸湿性防止、インキ漏れ防止としてインキ追従体を添加するものである。

インキ追従体としては、インキに使用する溶剤に対して低透過性、低拡散性が必要であり、そのベースとしては不揮発性や難揮発性の流動体、具体的には、ポリブテンや流動パラフィン等、本発明の溶剤、特に主溶剤と基本的に相溶性を有さない非シリコン系の油脂類を使用することができる。これらの物質の粘度が低い場合、増粘剤やゲル化剤を用いるとよい。具体的には、金属セッケン類、ペントナイト類、脂肪酸アミド類、水添ヒマシ油類、酸化チタンやシ

リカやアルミナ等を含む金属微粒子類、セルロース類、エラストマー類等が挙げられる。

実施例

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、この実施例によって限定されるものではない。

<態様 (a) 関連の実施例>

インキの調製として使用するリン酸エステル中和物に関しては、リン酸エステルとアミン系化合物を各々2%の主溶剤溶液に調製したもので中和滴定を行い、中和点を得る。この中和滴定で求めた中和比を用いて下記所定の値で混合することでリン酸エステル中和物とした。

以下の実施例及び比較例で使用した成分は下記のものである。

スピロンバイオレットC-RH：メチルバイオレットを母体とした酒精溶性染料

スピロンイエローC-GNH：酒精溶性黄染料

Printex #35：カーボンブラック

ハイラック110H：アルコール可溶性樹脂

クロモフタルブルーA-3R：インダスレン（顔料）

クロモフタルバイオレットB：ジオキサジンバイオレット（顔料）

YP90L：テルペンフェノール樹脂

実施例1～4、比較例1～4は以下の通りである。

(実施例1)

カーボンブラック #25	[三菱化成製]	10%
ポリビニルブチラール BL-S	[積水化学製]	5%
YP90L	[ヤスハラケミカル製]	8%

ポリプロピレングリコール（平均分子量：4000）	5%
リン酸エステル：プライサーフA208B	1.47%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン （AMIE T105）	1.03%
3-メトキシブタノール	5%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール	64.5%

（実施例2）

スピロンバイオレットC-RH	〔保土ヶ谷化学工業製〕	8%
スピロニエローC-GNH	〔保土ヶ谷化学工業製〕	5%
Printex #35	〔デグッサ社製〕	8%
ポリビニルブチラール BL-1	〔積水化学製〕	4%
ハイラック110H	〔日立化成製〕	12%
ポリプロピレングリコール（平均分子量：4000）		3%
リン酸エステル：フォスファノールLB-400		1.46%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン （TAMNO-5）		1.04%
3-メトキシブタノール		5%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		52.5%

（実施例3）

スピロンブルーC-RH	〔保土ヶ谷化学工業製〕	8%
スピロンバイオレットC-RH	〔保土ヶ谷化学工業製〕	4%
クロモフタルブルーA-3R	〔チバガイギー社製〕	8%
ポリビニルブチラール BL-1	〔積水化学製〕	4%
ハイラック110H	〔日立化成製〕	8%
ポリプロピレングリコール（平均分子量：2000）		9%
リン酸エステル：プライサーフA208B		1.47%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン		

(AM I E T 1 0 5)	1 . 0 3 %
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール	5 6 . 5 %

(実施例 4)

スピロンバイオレット C-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	1 0 %
クロモフタルバイオレット B	[チバガイギー社製]	5 %
ポリビニルブチラール BL-S	[積水化学製]	3 %
ハイラック 1 1 0 H	[日立化成製]	1 2 %
ポリプロピレングリコール (平均分子量: 2 0 0 0)		9 %
リン酸エステル: フォスファノール LB-4 0 0		1 . 4 6 %
アミン系化合物: ポリオキシエチレンオレイルアミン		
(TAMNO-5)		1 . 0 4 %
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		5 8 . 5 %

(比較例 1)

カーボンブラック # 2 5	[三菱化成製]	1 0 %
ポリビニルブチラール BL-S	[積水化学製]	5 %
YP 9 0 L	[ヤスハラケミカル製]	8 %
リン酸エステル: プライサーフ A 2 0 8 B		1 . 4 7 %
アミン系化合物: ポリオキシエチレンアルキルアミン		
(AM I E T 1 0 5)		1 . 0 3 %
3-メトキシブタノール		5 %
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		6 9 . 5 %

(比較例 2)

スピロンバイオレット C-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	8 %
スピロンイエロー C-GNH	[保土ヶ谷化学工業製]	5 %
Printex # 3 5	[デグッサ社製]	8 %
ポリビニルブチラール BL-1	[積水化学製]	4 %
ハイラック 1 1 0 H	[日立化成製]	1 2 %

リン酸エステル：フォスファノールLB-400	1.46%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン (TAMNO-5)	1.04%
3-メトキシブタノール	5%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール	55.5%

(比較例3)

スピロンプルーC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	8%
スピロバイオレットC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	4%
クロモフタルブルーA-3R	[チバガイギー社製]	8%
ポリビニルブチラールBL-1	[積水化学製]	4%
ハイラック110H	[日立化成製]	8%
ヒマシ油誘導体		9%
リン酸エステル：プライサーフA208B		1.47%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン (AMIE T105)		1.03%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		56.5%

(比較例4)

スピロバイオレットC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	10%
クロモフタルバイオレットB	[チバガイギー社製]	5%
ポリビニルブチラールBL-S	[積水化学製]	3%
ハイラック110H	[日立化成製]	12%
ポリエチレングリコール(平均分子量200)		9%
リン酸エステル：フォスファノールLB-400		1.46%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン (TAMNO-5)		1.04%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		58.5%

以上の様に実施例や比較例で得られたインキを充填し、下記評価

テストを行った。

試験に用いたボールペンは、内径 1.60 mm のポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径 1.0 mm である）を有するものである。また、充填した後、25℃65%条件下にて30分後に下記評価を行う。

1) 書出時カスレ評価（官能評価）：

「三菱」という文字を書き、文字のカスレ度合いで判定する。

ほとんどカスレないもの（「三」の1あるいは2番目の線以降書ける）；◎

僅かにカスレるもの（「三」の2番目の線が多少かすれるが、それ以降かすれない）；○

少し多いもの（「菱」以降かすれない）；△

非常に多いもの（「菱」が最後まで書けない）；×

とした。

2) 書出時カスレ評価（機械評価）：

25℃65%条件下にてペンを60°にセットし、200gの荷重をかけ、接触する紙を2m/minの速度で動かし、その筆記描線を観察。その時、始点から書出始めた描線の距離を測定する。ペンは5本用意し、その平均値にて測定値とした。

測定値 ≤ 10 mm：◎

10 mm < 測定値 ≤ 50 mm：○

50 < 測定値 ≤ 100 mm：△

100 < 測定値：×

3) 短時間書出時カスレ評価（官能評価）：

「三菱」という文字を書き、文字のカスレ度合いで判定する。

1) の評価後に引き続き1～60分までの間（1, 3, 5, 7, 10, 20分）で同様の試験を行う。その際、ペン先はふき取らな

いで試験を続けていく。

全ての条件でほとんどカスレないもの（「三」の1あるいは2番目の線以降書ける）；◎

1～20分の間で僅かにカスレるもの（「三」の2番目の線が多少かすれるが、それ以降かすれない）；○

1～20分の間でカスレが比較的に生じるもの（「菱」以降かすれない）；△

1～20分の間でカスレが非常に多いもの（「菱」が最後まで書けない）；×

表 1 評価結果

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
1) 評価	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△
2) 評価	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
3) 評価	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△

以上の結果から明らかなように本発明の範囲となる実施例1～4のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例1～4のインキ組成物に比べて書出時のかすれに対して非常に優れ、柔らかく滑らかな筆感に優れていることが判明した。

＜態様（b）関連の実施例＞

インキの調製として使用するリン酸エステル中和物に関しては、リン酸エステルとアミン系化合物各々2%の主溶剤溶液に調製したもので中和滴定を行い中和点を得た。この中和比を用いて所定の値で混合することでリン酸エステル中和物とした。また、実施例で使用する化学構造式（1），（2）の物質は、使用する主溶剤を溶剤とする50重量%溶液を作成し、その溶液を他の成分に混合して使

用した。

以下の実施例及び比較例で用いた成分は下記のものである。

Y P 9 0 L : テルペンフェノール樹脂

スピロンバイオレット C - R H : メチルバイオレットを母体として
 酒精溶性染料

スピロンイエロー C - G N H : 酒精溶性黄染料

P r i n t e x # 3 5 : カーボンブラック

ハイラック 1 1 0 H : アルコール可溶性樹脂

スピロンブルー C - R H : 酒精溶性青染料

クロモフタルブルー A - 3 R : インダスレン (顔料)

クロモフタルバイオレット B : ジオキサジンバイオレット (顔料)

P O E (2) ラウリルエーテル : ポリオキシエチレン 2 モル付加
 物ラウリルエーテル

実施例 1 1 ~ 1 4 、 比較例 1 1 ~ 1 4 は以下の通りである。

(実施例 1 1)

カーボンブラック # 2 5	[三菱化成製]	1 0 . 0 %
ポリビニルブチラール B L - S	[積水化学製]	5 . 0 %
Y P 9 0 L	[ヤスハラケミカル製]	8 . 0 %
ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (ビスター M S)		
	[松本油脂製]	2 . 0 %
3 - メトキシ、3 - メチル、1 - ブタノール		2 . 0 %
リン酸エステル : プライサーフ A 2 0 8 B		1 . 4 7 %
アミン系化合物 : ポリオキシエチレンアルキルアミン		
(A M I E T 1 0 5)		1 . 0 3 %
3 - メトキシブタノール		5 . 0 %

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 65.5%

(実施例12)

スピロンバイオレットC-RH [保土ヶ谷化学工業製] 8.0%

スピロンイエローC-GNH [保土ヶ谷化学工業製] 5.0%

Printex #35 [デグッサ社製] 8.0%

ポリビニルブチラール BL-1 [積水化学製] 4.0%

ハイラック110H [日立化成製] 12.0%

アルキル(C14~18)ジメチルアミノ酢酸ベタイン

(アンヒトール86B) [花王製] 1.0%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 1.0%

リン酸エステル：フォスファノールLB-400 1.46%

アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン

(TAMNO-5) 1.04%

3-メトキシブタノール 5.0%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 53.5%

(実施例13)

スピロンブルーC-RH [保土ヶ谷化学工業製] 8.0%

スピロンバイオレットC-RH [保土ヶ谷化学工業製] 4.0%

クロモフタルブルーA-3R [チバガイギー社製] 8.0%

ポリビニルブチラール BL-1 [積水化学製] 4.0%

ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン (アデカアンホ

ートPB-30L) [旭電化工業製] 2.5%

ハイラック110H [日立化成製] 8.0%

リン酸エステル：プライサーフ A 2 0 8 B 1 . 4 7 %
 アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン
 (A M I E T 1 0 5) 1 . 0 3 %
 3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 6 3 . 0 %
 (実施例 1 4)

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 1 0 . 0 %
 クロモフタルバイオレット B [チバガイギー社製] 5 . 0 %
 ポリビニルブチラール B L-S [積水化学製] 3 . 0 %
 ミリスチン酸アミドプロピルペタイン (ビスター M A P)
 [松本油脂製] 1 . 0 %
 ハイラック 1 1 0 H [日立化成製] 1 2 . 0 %
 リン酸エステル：フォスファノール L B-4 0 0 1 . 4 6 %
 アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン
 (T A M N O-5) 1 . 0 4 %
 3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 6 6 . 5 %

(比較例 1 1)
 カーボンブラック # 2 5 [三菱化成製] 1 0 . 0 %
 ポリビニルブチラール B L-S [積水化学製] 5 . 0 %
 Y P 9 0 L [ヤスハラケミカル製] 8 . 0 %

リン酸エステル：プライサーフ A 2 0 8 B 1 . 4 7 %
 アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン
 (A M I E T 1 0 5) 1 . 0 3 %
 3-メトキシブタノール 5 . 0 %
 3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 6 9 . 5 %

(比較例 1 2)

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製]
8.0%

スピロンイエロー C-GNH [保土ヶ谷化学工業製]
5.0%

Printex #35 [デグッサ社製] 8.0%

ポリビニルブチラール BL-1 [積水化学製] 4.0%

ハイラック 110H [日立化成製] 12.0%

3-メトキシブタノール 5.0%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 58.0%

(比較例 13)

スピロンブルー C-RH [保土ヶ谷化学工業製]
8.0%

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製]
4.0%

クロモフタルブルー A-3R [チバガイギー社製] 8.0%

ポリビニルブチラール BL-1 [積水化学製] 4.0%

ハイラック 110H [日立化成製] 8.0%

POE (2) ラウリルエーテル 1.5%

リン酸エステル：プライサーフ A208B 1.47%

アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン
(AM I E T 105) 1.03%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 64.0%

(比較例 14)

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製]
10.0%

クロモフタルバイオレット B [チバガイギー社製] 5.0%

ポリビニルブチラール BL-S [積水化学製] 3.0%

ハイラック 1 1 0 H	[日立化成製]	1 2 . 0 %
ヒマシ油誘導体		2 . 5 %
リン酸エステル：フオスファノールLB-400		1 . 4 6 %
アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン (TAMNO-5)		1 . 0 4 %
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		6 5 . 0 %

以上の様に実施例や比較例で得られたインキを充填し、下記評価テストを行った。

試験に用いたボールペンは、内径1.60mmのポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径1.0mmである）を有するものである。また、充填した後、25℃65%条件下にて30分後に下記評価を行う。

- 1) 書出時カスレ評価（官能評価）：態様（a）の場合と同じ
- 2) 書出時カスレ評価（機械評価）：態様（a）の場合と同じ

下記試験に用いたボールペンは、内径1.60mmのポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径0.7mmである）を有するものである。また、充填した後、25℃65%条件下にて30分後に下記評価を行う。高荷重筆記性能においてはボール径が小さいものほど筆圧を大きく受けるため、あえて上記の1), 2) と変えて小さいボール径にした。

3) 高荷重筆記評価：

25℃65%条件下にてペンを60°にセットし、300gの荷重をかけ、接触する紙を4.5m/minの速度で自転させながら動かし、その筆記描線を観察。その時、ボールの回転によってインキの転写できない描線状態を官能的に判断する。

全く問題がないもの：○

少し転写できない部分があるもの：△

転写できない部分が多くひどいもの：×

表 2 評価結果

	実施例				比較例			
	11	12	13	14	11	12	13	14
1) 評価	◎	◎	◎	◎	△	×	△	△
2) 評価	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×
3) 評価	○	○	○	○	×	×	×	×

以上の結果から明らかなように本発明の範囲となる実施例 11～14 のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例 11～14 のインキ組成物に比べて書出時のかすれに対して非常に優れ、柔らかく滑らかな筆感及び低速で筆記した時のインキの転写が滞りなく成されることに優れていることが判明した。

< 態様 (c) 関連の実施例 >

インキの調製として使用するリン酸エステル中和物に関しては、リン酸エステルとアミン系化合物を各々 2% の主溶剤溶液に調製したもので中和滴定を行い、中和点を得た。この中和滴定で求めた中和比を用いて、下記所定の値で混合することでリン酸エステル中和物とした。

以下の実施例及び比較例で用いた下記成分は次のものである。

Y P 9 0 L : テルペンフェノール樹脂

スピロバイオレット C-RH : メチルバイオレットを母体とした酒精溶性染料

スピロイエロー C-GNH : 酒精溶性黄染料

P r i n t e x # 3 5 : カーボンブラック

ハイラック 110H : アルコール可溶性樹脂

スピロブルー C-RH : 酒精溶性青染料

クロモフタルブルー A-3R : インダスレン (顔料)

クロモフタルバイオレット B : ジオキサジンバイオレット (顔料)

実施例 21 ~ 24、比較例 21 ~ 24 は以下の通りである。

(実施例 21)

カーボンブラック # 25	[三菱化成製]	10.0%
ポリビニルブチラール BL-S		
	[積水化学製]	5.0%
YP90L	[ヤスハラケミカル製]	
		8.0%
リン酸エステル : プライサーフ A208B		1.47%
アミン系化合物 : ポリオキシエチレンアルキルアミン		
(AM1ET105)		1.03%
3-メトキシブタノール		5.0%
ベンジルアルコール		10.0%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		62.5%

(実施例 22)

スピロンバイオレット C-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	
		8.0%
スピロンイエロー C-GNH	[保土ヶ谷化学工業製]	
		5.0%
Printex # 35	[デグッサ社製]	8.0%
ポリビニルブチラール BL-1		
	[積水化学製]	4.0%
ハイラック 110H	[日立化成製]	12.0%
リン酸エステル : フォスファノール LB-400		1.46%
アミン系化合物 : ポリオキシエチレンオレイルアミン		

(TAMNO-5)	1.04%
3-メトキシブタノール	5.0%
エチレングリコールモノフェニルエーテル	7.0%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール	48.5%
(実施例23)	

スピロンプルーC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	8.0%
スピロバイオレットC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	4.0%
クロモフタルブルーA-3R	[チバガイギー社製]	8.0%
ポリビニルブチラール BL-1	[積水化学製]	4.0%
ハイラック110H	[日立化成製]	8.0%
リン酸エステル：プライサーフA208B		1.47%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンアルキルアミン		
(AMIE T105)		1.03%
エチレングリコールモノフェニルエーテル		5.0%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		60.5%

(実施例24)

スピロバイオレットC-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	10.0%
クロモフタルバイオレット B	[チバガイギー社製]	5.0%
ポリビニルブチラール BL-S	[積水化学製]	3.0%
ハイラック110H	[日立化成製]	12.0%
リン酸エステル：フォスファノールLB-400		1.46%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン		

(TAMNO-5)		1.04%
ベンジルアルコール		10.0%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		55.5%
(比較例21)		
カーボンブラック #25	[三菱化成製]	10.0%
ポリビニルブチラール BL-S		
	[積水化学製]	5.0%
YP90L	[ヤスハラケミカル製]	
		8.0%
3-メトキシブタノール		5.0%
ベンジルアルコール		10.0%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		65.0%
(比較例22)		
スピロンバイオレット C-RH	[保土ヶ谷化学工業製]	
		8.0%
スピロンイエロー C-GNH	[保土ヶ谷化学工業製]	
		5.0%
Printex #35	[デグッサ社製]	8.0%
ポリビニルブチラール BL-1		
	[積水化学製]	4.0%
ハイラック 110H	[日立化成製]	12.0%
リン酸エステル：フオスファノール LB-400		1.46%
アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン		
(TAMNO-5)		1.04%
3-メトキシブタノール		5.0%
3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール		55.5%
(比較例23)		

スピロンプルー C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 8.0%

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 4.0%

クロモフタルブルー A-3R [チバガイギー社製] 8.0%

ポリビニルブチラール BL-1 [積水化学製] 4.0%

ハイラック 110H [日立化成製] 8.0%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 68.0%

(比較例 24)

スピロンバイオレット C-RH [保土ヶ谷化学工業製] 10.0%

クロモフタルバイオレット B [チバガイギー社製] 5.0%

ポリビニルブチラール BL-S [積水化学製] 3.0%

ハイラック 110H [日立化成製] 12.0%

リン酸エステル：フォスファノール LB-400 1.46%

アミン系化合物：ポリオキシエチレンオレイルアミン (TAMNO-5) 1.04%

キシレン 5.0%

3-メトキシ、3-メチル、1-ブタノール 63.8%

以上の様に実施例や比較例で得られたインキを充填し、下記評価テストを行った。

試験に用いたボールペンは、内径 1.60mm のポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径 1.0mm である）を有するものである。また、充填した後、25℃65% 条件下にて 30 分後に下記評価を行う。

- 1) 書出時カスレ評価（官能評価）：態様（a）の場合と同じ
- 2) 書出時カスレ評価（機械評価）：態様（a）の場合と同じ
- 3) 書出時カスレ評価（機械評価）：

25℃65%条件下にてペンを60°にセットし、200gの荷重をかけ、接触する紙を2m/minの速度で動かし、その筆記描線を観察する。その時、始点から書出始めた描線の距離を測定する。ペンは5本用意し、その平均値にて測定値とした。尚、長期的なカスレ性を観察するために、放置期間は3日間とした。

測定値 ≤ 10mm：◎

10mm < 測定値 ≤ 50mm：○

50 < 測定値 ≤ 100mm：△

100 < 測定値：×

表3 評価結果

	実施例				比較例			
	21	22	23	24	21	22	23	24
1) 評価	◎	◎	◎	◎	×	△	×	×
2) 評価	◎	◎	◎	◎	×	△	×	×
3) 評価	○	○	○	○	×	×	×	×

以上の結果から明らかなように本発明の範囲となる実施例21～24のインキ組成物は、本発明の範囲外となる比較例21～24のインキ組成物に比べて書出時のかすれに対して非常に優れ、柔らかく滑らかな筆感にすることに優れていることが判明した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、従来の方法とは異なり、書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感及び高荷重で筆記した時のイン

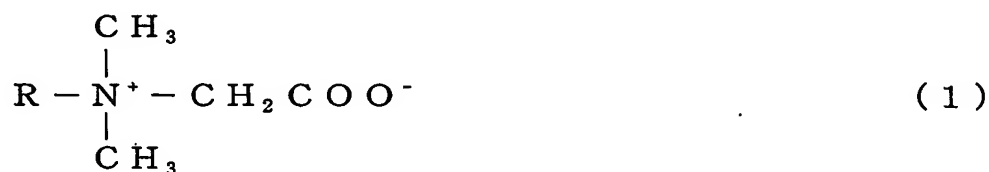
キの転写が滞りなく成されることに優れたことを可能にしたボールペン用インキ組成物が提供される。また短時間あるいは長時間の書き出し時の筆記カスレを抑制し、柔らかく滑らかな筆感に優れたことを可能にしたボールペン用インキ組成物が提供される。

請 求 の 範 囲

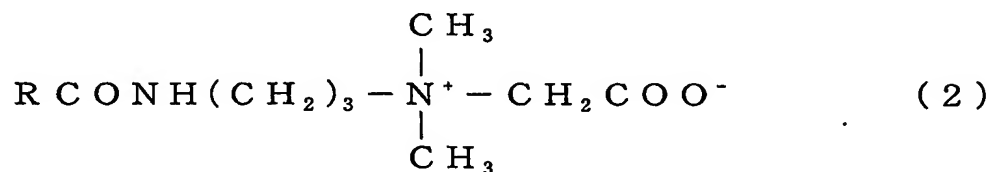
1. 少なくとも色材、樹脂を含み、25℃での蒸気圧が0.001 mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含み、さらに下記(a)～(c)の少なくとも1つを満たすボールペン用油性インキ組成物：

(a) さらにリン酸エステル中和物及びポリプロピレングリコールを含む；

(b) さらに下記化学構造式(1)又は(2)で表される化学物質を含む



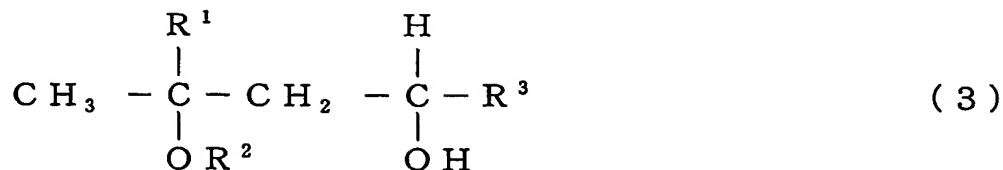
(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)



(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)；及び

(c) 前記主溶剤として分子構造内に芳香環を持たないアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤が全溶剤の50重量%以上占め、その他にリン酸エステル中和混合物を含み、かつインキ組成物全量基準で0.1～1.5重量%の芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる追加の溶剤を含む。

2. グリコールエーテルが下記化学構造式(3)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立してHまたは CH_3 である。)

の溶剤である、請求項1記載のボールペン用油性インキ組成物。

3. グリコールエーテルが、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1,3-ブタンジオール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノールから選ばれる少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のボールペン用油性インキ組成物。

4. 前記主溶剤を全溶剤の60重量%以上含む、請求項1～3のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

5. 前記主溶剤を全溶剤の70重量%以上含む、請求項1～4のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

6. リン酸エステル中和物をインキ組成物全量基準に0.01～15重量%含む、請求項1～5のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

7. ポリプロピレングリコールは、分子量が1,000以上のものであり、添加量として0.01重量%～10重量%である、請求項1～6のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

8. 色材は、顔料あるいは顔料と染料併用である、請求項1～7のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

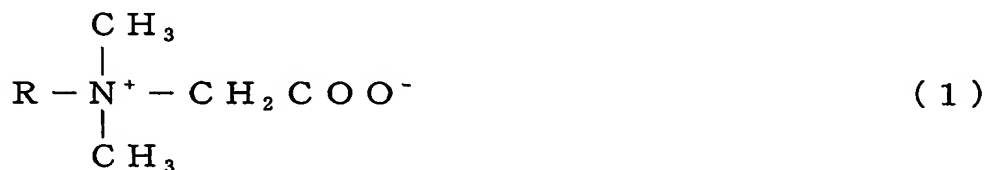
9. 化学構造式(1)又は(2)で表される化学物質の添加量がインキ組成物に対して0.5重量%～10重量%である、請求項1～8のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

10. リン酸エステルとアミン系化合物の混合物をさらに含む、

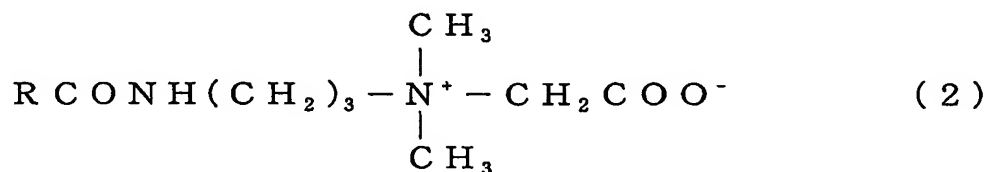
請求項 9 に記載のボールペン用油性インキ組成物。

1 1. 少なくとも色材、樹脂、リン酸エステル中和物及びポリプロピレングリコールを含み、25℃での蒸気圧が0.001mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含む、ボールペン用油性インキ組成物。

1 2. 少なくとも色材、樹脂、及び下記化学構造式(1)又は(2)で表される化学物質を含み、25℃での蒸気圧が0.001mmHg以上であるアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含む、ボールペン用油性インキ組成物。



(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)



(式中、Rは炭素数が10以上30以下のアルキル基である。)

1 3. 少なくとも、25℃での蒸気圧が0.001mmHg以上であり、分子構造内に芳香環を持たないアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる溶剤を全溶剤の50%以上占める主溶剤として含む、その他に色材、樹脂及びリン酸エステル中和混合物を含み、かつインキ組成物全量基準で0.1～15重量%の芳香環を持つアルコール、多価アルコール、グリコールエーテルから選ばれる追加の溶剤を含む、ボールペン用油性インキ組成物。

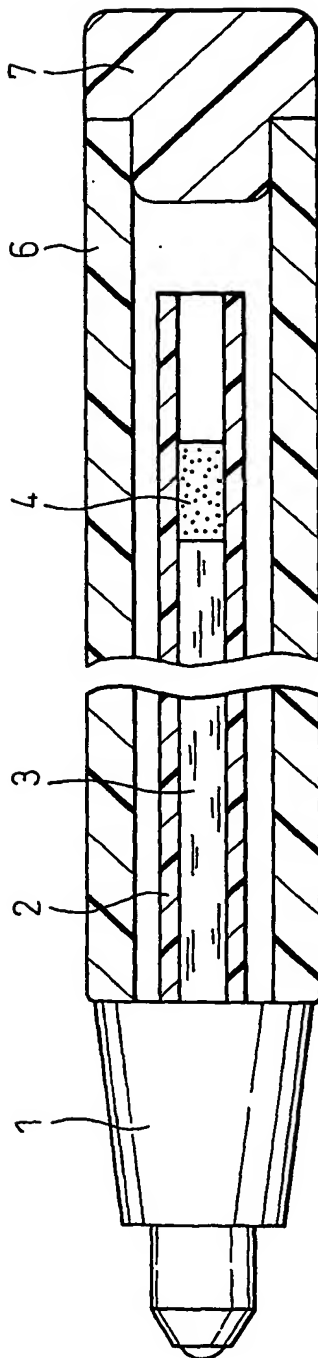
1 4. 請求項1～13のいずれかに記載の油性インキ組成物をリ

フィール内に含む油性ボールペン。

15. リフィール内のインキの後方にインキ追従体を含む請求項

14に記載の油性ボールペン。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/12033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09D11/18, B43K7/00, 7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D11/18, B43K7/00, 7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-201398 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 19 July, 2002 (19.07.02), Claims; Par. Nos. [0027] to [0036], [0040] to [0041] & US 2002/0139280 A1 Claims; Par. Nos. [0061] to [0073], [0076] to [0078]	1-11,13-15
Y	JP 3-168254 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 22 July, 1991 (22.07.91), Claims; page 2, upper right column, line 9 to lower right column, line 12 (Family: none)	1-11,14,15
Y	JP 2001-192599 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; Par. Nos. [0019] to [0020], [0024] (Family: none)	1-11,14,15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 October, 2003 (16.10.03)	Date of mailing of the international search report 28 October, 2003 (28.10.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.
PCT/JP03/12033

PCT/JP03/12033

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-60669 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims; Par. Nos. [0012] to [0017], [0021] (Family: none)	1-10, 12, 14, 15
Y	JP 8-209054 A (Pentel Co., Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims; Par. Nos. [0015], [0028] to [0030], [0046] (Family: none)	1-10, 12, 14, 15
Y	JP 2002-12806 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 15 January, 2002 (15.01.02), Claims; Par. Nos. [0007], [0014] to [0018] (Family: none)	1-10, 14, 15
Y	JP 2002-97401 A (The Pilot Ink Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; Par. Nos. [0011] to [0015], [0020] (Family: none)	1-10, 14, 15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D11/18, B43K7/00, 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09D11/18, B43K7/00, 7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-201398 A (三菱鉛筆株式会社) 2002.07.19 特許請求の範囲 【0027】 - 【0036】 【0040】 - 【0041】 & US 2002/0139280 A1 Claims, 【0061】 - 【0073】 【0076】 - 【0078】	1-11, 13-15
Y	JP 3-168254 A (三菱鉛筆株式会社) 1991.07.22 特許請求の範囲 第2頁右上欄第9行-右下欄第12行 (ファミリーなし)	1-11, 14, 15
Y	JP 2001-192599 A (三菱鉛筆株式会社) 2001.07.17 特許請求の範囲 【0019】 - 【0020】 【0024】 (ファミリーなし)	1-11, 14, 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16.10.03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)